УДК 532.6

МИКРОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.А. Мамаева*, А.И. Мамаев**

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск
**ООО «Техника и технология электрохимии». г. Томск
E-mail: aim@galore.tomsk.ru, atte@mail.tomsknet.ru

Обнаружено новое явление – возникновение микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз. Проведено теоретическое моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов за счет изменения концентраций реагирующих веществ и напряженности электрического поля вблизи и на границе раздела двух жидких фаз в потенциостатическом режиме при высоковольтной поляризации границы раздела фаз.

цая мощности

Высоковольтные электрохимические и микроплазменные процессы, протекающие на границе металлический электрод-электролит, находят все более широкое применение для получения многофункциональных оксидных керамических покрытий, обработки медицинских препаратов, изделий и инструментов. Теоретические и технологические вопросы для этих процессов достаточно развиты [1–4].

Внешние электрические поля оказывают существенное воздействие на физико-химические процессы в жидкостях. Особое влияние внешние электрические поля высокого напряжения оказывают на границу раздела фаз. Физические процессы в жидкости проявляются как поляризационные в ее объеме и на границе раздела фаз, поляризация влияет на скорость химических реакций и фазовые превращения [5].

Обнаружено новое явление при высоковольтной поляризации границы двух жидких фаз – возникновение микроплазменных процессов [6].

Теоретическое описание сложных гетерогенных систем, и математическое моделирование кинетики сложных гетерогенных химических, электрохимических и микроплазменных процессов на границе двух жидких фаз при высоковольтной поляризации пред-

ставляет научный интерес. Актуально математическое моделирование и изучение строения границы раздела, описывающее состояние границы раздела под током, гидродинамику, напряженность электрического поля, концентрационные распределения реагирующих веществ.

Высоковольтная поляризация границы раздела и реализация условий протекания микроплазменных процессов позволит решать многие практические и технологические задачи, такие как интенсификация процессов экстракции, синтез новых материалов, очистка и стерилизация растворов.

Целью данной работы является теоретическое моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов, изменения концентраций реагирующих веществ, напряженности электрического поля вблизи и на границе раздела двух жидких фаз при высоковольтной поляризации ее в потенциостатическом режиме.

При прохождении электрического тока через границу раздела двух жидких фаз, сама граница раздела фаз поляризуется. Это приводит к тому, что величина поверхностного натяжения изменяется, граница раздела начинает двигаться, изменяется ее кривизна. Интенсивность движения границы раздела фаз зависит от величины поляризующего напряжения. Подобные явления наблюдались при поляризации жидких металлов (ртуть) и описаны в работе [7].

При постановке задач сделаны следующие допущения:

1. Поляризация границы раздела приводит к изменению поверхностного натяжения на ней. Тангенциальные составляющие силы приводят к движению самой границы раздела, это движение в математической модели при постоянной температуре учтено линейной скоростью течения жидкости V. Поскольку жидкость имеет внутреннее трение (вязкость), то полагаем, что скорость перемешивания жидкости линейно уменьшается с увеличением расстояния от границы раздела фаз вглубь раствора.

2. На границе раздела двух жидких фаз протекают электрохимические реакции, в результате которых изменяются концентрации реагирующих ионов в приграничном слое. Считаем, что электрохимические и химические реакции являются быстрыми, процесс лимитируется доставкой ионов к поверхности.

3. Концентрации ионов в объеме водной и органической фаз принимаем равными 1 г/мл. Коэффициенты диффузии ионов в водной и органической фазах упрощенно считаем равными $1\cdot10^{-5}$ см^2/с.

На границе раздела фаз протекает электрохимическая реакция. В потенциостатических условиях концентрация ионов на границе раздела фаз постоянна.

Концентрационные изменения с учетом перемешивания за счет движения границы раздела фаз определяются соотношениями:

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \Delta \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2} - \varsigma(\xi)\frac{\partial X}{\partial \xi}.$$

В стационарных условиях

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = 0.$$

тогда (1)

$$\Delta \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2} - \varsigma(\xi)\frac{\partial X}{\partial \xi} = 0.$$

Граничные условия: (2)

$$X(\infty) = X_0,\ X(0) = X_\Sigma,\ \varsigma_\xi = \varsigma_0 - \alpha\xi.$$

Величина скорости движения жидкости изменяется линейно в зависимости от расстояния до границы раздела x, тогда решение уравнения с учетом условий (2–4), полученное с помощью преобразования Лапласа, имеет вид: (3) (4)

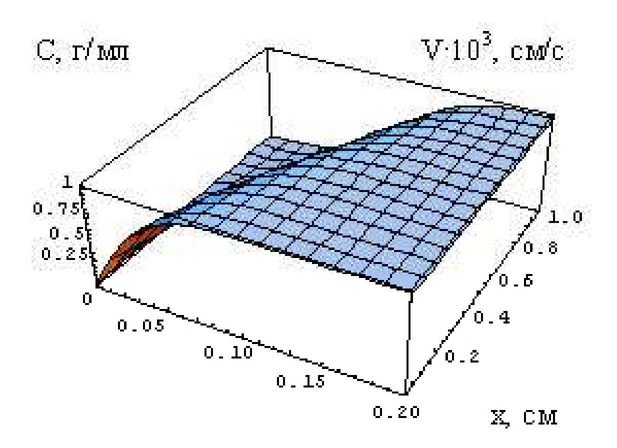


Рис. 1. Распределение концентрации ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и скорости ее движения. Концентрация ионов в объеме C_O=1 г/мл, коэффициент диффузии D = 1,10^{-5} см^2/с, объемная концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз C_S = 0,01 г/мл, а = 0,01 с$^{-1}$

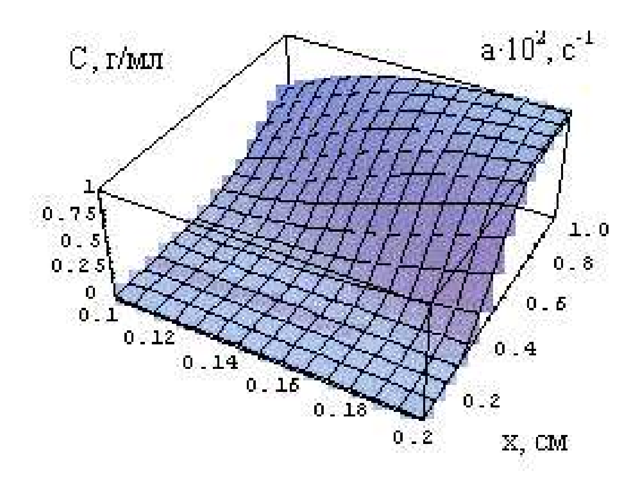


Рис. 2. Концентрационное распределение ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и коэффициента a при C_O= 1 г/мл, D = $1\cdot10^{-5}$ см^2/с, C_S = 0,01 г/мл

$$X(\xi) = X_0 - \frac{X_0 - X_\Sigma}{1 - \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0}{2^{\alpha\Delta}}]} + \frac{(X_0 - X_\sigma)\cdot \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0 + \alpha\xi}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}}]}{1 - \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}}]}. \quad (5)$$

Результаты математического анализа полученного уравнения представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 приведены концентрационные распределения ионов в зависимости от расстояния до границы раздела фаз и скорости движения границы раздела. С увеличением скорости движения жидкости зона низких концентраций распространяется на большие слои жидкости, примыкающие к границе раздела фаз. Коэффициент a косвенно характеризует вязкость жидкости. Чем больше величина a, тем менее вязкая жидкость. Чем больше вязкость жидкости, тем более широкие слои жидкости вступают в движение, рис. 2.

Плотность тока определяется соотношением:

$$\iota = Z\Delta\Phi \frac{\sqrt{\alpha}(X_0 - X_\Sigma)\exp(-\frac{(-\varsigma_0 + \alpha\xi)^2}{2^{\alpha\Delta}})\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{\sqrt{\Delta}(1 + \mathrm{erf}\frac{\varsigma_0}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}})}.$$

Напряженность электрического поля на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей в потенциостатическом ... ошением

$$\frac{\partial Y}{\partial \xi} = \frac{\partial(IP)}{\partial \xi} = P\frac{\partial I}{\partial \xi} + I\frac{\partial P}{\partial \xi}, \quad (6)$$

где U – поляризующее напряжение, I – величина тока, R – сопротивление.

С учетом поверхности границы раздела S и зависимости сопротивления раствора от его концентрации

$$I = \iota\Sigma,$$

$$P = \int_0^\xi \frac{\delta\lambda}{\Sigma\kappa X(\lambda)}, \quad (7)$$

где k – коэффициент пропорциональности,

Значение величины k рассчитаны на основе данных по удельной электропроводности для растворов NaOH, KOH, NaCl, NaF [8]. Величина k изменяется от 0,05 до 0,015 Ом·см·л/г. (8)

Тогда уравнение (7) упрощается:

$$-E = \frac{\delta Y}{\delta \xi} = \iota\frac{\delta}{\delta\xi}[\int_0^\iota \frac{\delta\lambda}{\kappa X(\lambda)}] + \int_0^\iota \frac{\delta\lambda}{\kappa X(\xi)}\frac{\delta\iota}{\delta\xi}. \quad (9)$$

Если плотность тока не зависит от расстояния, то напряженность электрического поля определяется соотношением:

$$-E = \frac{\delta Y}{\delta \xi} = \iota\frac{1}{\kappa X(\xi)}. \quad (10)$$

Зная концентрацию реагирующих ионов в объеме фазы, уравнение (5) и подставляя ее в уравнение для напряженности электрического поля (11), получаем, что напряженность электрического поля определяется следующим уравнением:

$$-E = \zeta\Phi\Delta\sqrt{\alpha}\frac{(X_0 - X_\sigma)\exp(\frac{(\varsigma_0 - \alpha\xi)^2}{2^{\alpha\Delta}})}{\sqrt{\Delta}(1 + \mathrm{erf}(\frac{\varsigma_0}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}}))}\sqrt{\frac{2}{\Delta}}[\kappa(X_0 - \frac{X_0 - X_\sigma}{1 - \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0}{2^{\alpha\Delta}}]} + \frac{(X_0 - X_\sigma)\cdot \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0 + \alpha\xi}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}}]}{1 - \mathrm{erf}[\frac{-\varsigma_0}{\sqrt{2^{\alpha\Delta}}}]})^{-1}]. \quad (11)$$

Зависимости напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела двух несмешивающихся жидкостей и поверхностной концентрации C_s представлены на рис. 3 при условии, что концентрация ионов в объеме C_0 равна 1 г/мл, коэффициент диффузии $D = 1\cdot10^{-5}$ см^2/с, объемная концентрация ионов вблизи поверхности раздела фаз изменяется от $C_s = 0,01$ до $0,1C_0$, коэффициент пропорциональности k = 0,015 Ом·см·л/г (это соответствует растворам NaCl), a = 0,01 с$^{-1}$, $V_0 = 0,0001$ см/с. (12)

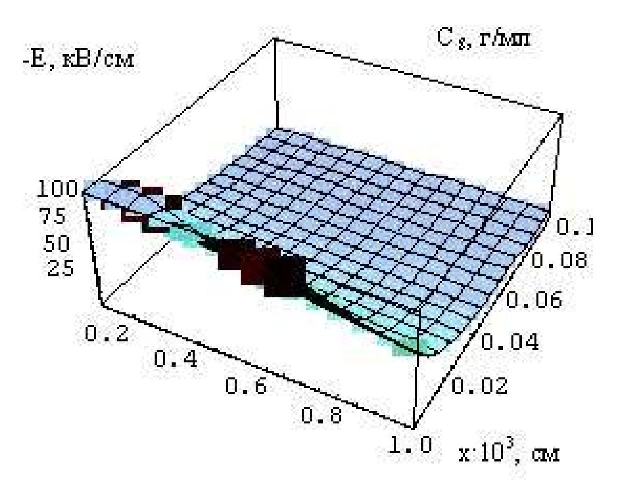


Рис.3. Зависимость напряженности электрического поля от поверхностной концентрации реагирующих ионов и от расстояния до границы раздела фаз.

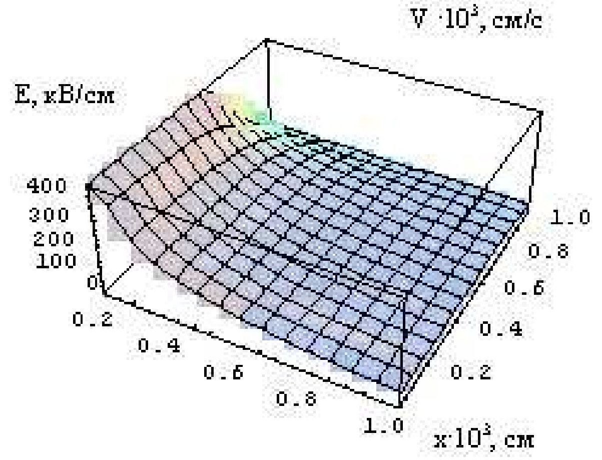


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела фаз и скорости движения границы раздела фаз. $C_0 = 1$ г/мл, $D = 1,10^{-5}$ см^2/с, $C_S = 0,0001$ г/мл, k = 0,015 Ом·см·л/г, a = 0,01 с$^{-1}$

Максимальная напряженность электрического поля наблюдается на границе раздела фаз при истощении приэлектродного слоя по реагирующим ионам и формировании за счет этого истощения барьерного слоя. Особый интерес представляет вопрос о том, как зависит напряженность электрического поля от расстояния и скорости движения границы раздела фаз. Поскольку скорость движения границы раздела фаз минимальна в начальный момент времени, то для достижения пробоя следует использовать импульсный потенциостатический режим. С уменьшением скорости движения границы раздела фаз (рис. 4) и уменьшением расстояния до границы раздела, напряженность электрического поля возрастает. Максимальное значение напряженности электрического поля достигает величин $10^{-5}…10^{-6}$ В/см, что достаточно для пробоя образованного барьерного слоя.

Таким образом, предложенная модель объясняет возникновение барьерного слоя за счет концентрационных изменений ионов в процессе прохождения тока через границу раздела фаз в потенциостатическом режиме, возникновение напряженности поля достаточной для получения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильнотоковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности. Автореф. дис. … докт. хим. наук. – Томск, 1999. – 36 с.
2. Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И. Получение износостойких покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 2. – С. 67–69.
3. Мамаев А.И., Чеканова Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Получение анодно-оксидных декоративных покрытий на сплавы алюминия методом микродугового оксидирования» // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 4. – С. 41–44.
4. Будницкая Ю.Ю., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н. Исследование влияния режимов формирования анодно-оксидных покрытий на их пористость // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 48–55.
5. Красиков Н.Н. Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – № 3. – С. 567–568.
6. Пат. 2198025 Россия. МКИ^7 B01J 19/18, G01N 27/26. Способ возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз // А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. Заявлено 05.07.2001; Опубл.10.02.2003, БИПМ № 4. – С. 337.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 836.

УДК 547.495.2:547.539.4